

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 547.31 + 547.12

**СИНТЕЗ ДИМЕТОКСИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
НА ОСНОВЕ 1,1-ДИМЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2-ИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

**Н. Г. ОБОСЯН, К. В. БАЛЯН, А. Л. ПЕТРОСЯН и Ж. А. ЧОБАНЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VIII 2007

Осуществлено метоксимеркурирование-демеркурирование 1,1-диметил-5-гексен-2-инил-метилового эфира электронодефицитными алкенами в хлороформе под действием системы HgO/Hg(OAc)<sub>2</sub>. Найдены оптимальные параметры реакции, протекающей с образованием ацетиленовых производных с новой C-C связью.

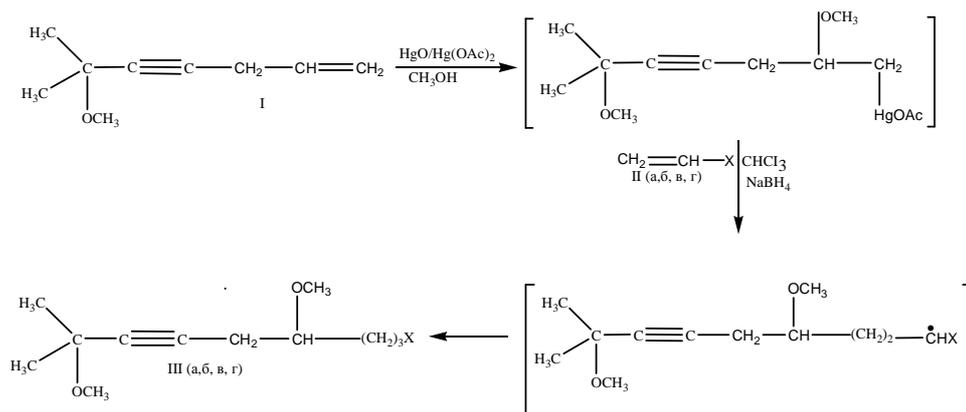
Библ. ссылок 14.

Ртутьорганические реагенты занимают особое место в ряду металлоорганических соединений, являясь удобными объектами для решения многих важнейших фундаментальных вопросов теоретической органической химии [1-4]. Они имеют важное практическое значение в органическом синтезе для введения различных функциональных групп в органические молекулы, в частности, для генерирования новой C-C связи.

Хорошим подтверждением вышеуказанного является успешное применение ртути содержащих реагентов и интермедиатов для конденсации алкенов с акриловыми соединениями [5-8]. Существенный прогресс в этом направлении был достигнут Б.Гизе и сотр. В результате проведенных исследований были разработаны препаративные методы получения различных алифатических кислот [9] и замещенных альдегидов [10]. Идеи метода развиты также в работах по генерированию новой C-C связи в аминокислотах и дипептидах фотохимической циклизацией синглетных бирадикалов [11-13].

Настоящая работа предпринята с целью выяснить, способны ли аллилацетиленовые производные, в частности, 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилвый эфир (I), вступать в реакцию сопряженного алкоксимеркурирования электронодефицитными алкенами (IIa, б, в, г) (акрилонитрил, винилацетат, метилакрилат и метилвинилкетон) в присутствии системы HgO/Hg(OAc)<sub>2</sub>, что открывает широкие возможности для конструирования ряда природных соединений.

Предложенная схема включает стадии метоксимеркурирования с образованием ртутьсодержащего производного, демеркурирования последнего в радикальный интермедиат, который легко присоединяет молекулу электронодефицитного алкена II с образованием радикал-аддукта с новой С-С связью, стабилизирующегося в соединения III а,б,в,г присоединением водорода. Трансформация эфира I в диметоксиацетиленовые производные III а,б,в,г осуществлялась при мольном соотношении системы HgO/Hg(OAc)<sub>2</sub> 1:1.15. Применение оксида ртути в вышеуказанной системе имеет целью предотвратить накопление в реакционной смеси уксусной кислоты, легко образующейся на стадии метоксимеркурирования и способной также присоединиться к аллилацетиленовому субстрату.



где X=CN(IIa, IIIa), COCH<sub>3</sub>(IIб, IIIб), COOCH<sub>3</sub>(IIв, IIIв), OCOCH<sub>3</sub> (IIг, IIIг).

С целью подбора оптимальных условий реакции поставлена серия экспериментов, включающая варьирование температуры процесса, количества и природы используемого растворителя. Показано, что при демеркурировании температуру процесса следует поддерживать в пределах 0-5<sup>0</sup>С во избежание осмоления вследствие осуществления побочных процессов с участием радикальных интермедиатов. При замене хлороформа на хлористый метилен и четыреххлористый углерод наблюдается некоторое затормаживание процесса сопряженного присоединения с понижением выходов целевых продуктов от 25-50 до 10-15%. На этом основании сделано заключение о том, что оптимальными параметрами реакции являются мольное соотношение компонентов 1:10:20, температура процесса 45-50<sup>0</sup>С и применение в качестве растворителя хлороформа.

Полученные данные позволяют рассматривать вышеуказанную реакцию как метоксимеркурирование в присутствии электронодефицитных алкенов II, протекающее по олефиновому фрагменту 1,1- диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира I с образованием продуктов III с новой С-С связью.

## Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре “UR-20” в тонком слое. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Varian Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт – ТМС. ГЖХ анализ осуществляли на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м х 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель – азот, скорость газа – 30 мл/мин. Анализ ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254”, проявитель –  $\text{KMnO}_4$ . 1,1-Диметил-5-гексен-2-инилметилловый эфир получен по методике [14].

**5,9-Диметокси-9-метил-7-децилнитрил (IIIа).** К 4 г (0,018 моля) оксида ртути и 12 г (0,037 моля) ацетата ртути при 18°C постепенно добавляли 32 г (1 моля) метанола и 6,9 г (0,05 моля) 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира. Наблюдали повышение температуры до 25°C и при этой температуре перемешивали 2,5 ч, добавляли еще 3 г (0,014 моля) оксида ртути (II) до исчезновения оранжевой окраски реакционной смеси. 26,5 г (0,5 моля) акрилонитрила растворяли в 250 мл хлороформа, постепенно прибавляли к реакционной массе и перемешивали при 45-50°C 2 ч. Понижали температуру до 0-5°C, добавляли 5 г (0,13 моля) боргидрида натрия, перемешивали еще 15 мин при 25°C, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли в вакууме. Выход 5,9-диметокси-9-метил-7-децилнитрила 5,6 г (50%), т.кип. 153°C (5 мм рт ст),  $n_D^{20}$  1,4595. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,3с (6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1,65-1,7м (4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2,2-2,47м (4H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ ), 3,22с (3H,  $\text{HCOCH}_3$ ), 3,31с (3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3,53-3,56м (1H,  $\text{HCOCH}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2250 (C=C, C=N). Найдено, %: C 69,92; H 9,49; N 6,30; O 14,29.  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 69,96; H 9,47; N 6,28; O 14,35.

**Получение 6,10-диметокси-10-метил-8-ундецин-2-она (III б).** К 3,5 г (0,016 моля) оксида ртути и 6 г (0,0185 моля) ацетата ртути при 18°C постепенно добавляли 16 г (0,5 моля) метанола и 3,45 г (0,025 моля) 1,1-диметил-5-гексен-2-инилметилового эфира. При 25°C перемешивали 2 ч до исчезновения оранжевой окраски и добавляли 21,5 г (0,25 моля) метилвинилкетона, растворенного в 125 мл хлороформа. Перемешивали при этой температуре 1 ч, добавляли 2,5 г (0,065 моля) боргидрида натрия, поддерживая температуру 5°C, перемешивали 1 ч, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, экстракты сушили  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя в вакууме перегоняли. Выход 6,10-диметокси-10-метил-8-ундецин-2-она 1,5 г (24,3%), т.кип. 136-140°C (3 мм рт ст),  $n_D^{20}$  1,4520. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,35с (6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1,43-1,52м (4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 1,95с (3H,  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 2,35-2,43м (4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ), 3,2с (3H,  $\text{HCOCH}_3$ ), 3,25-3,31м (1H,  $\text{HCOCH}_3$ ), 3,27с (3H,  $\text{COCH}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1710 (C=O). 2250 (C $\equiv$ C). Найдено, %: C 69,92; H 10,02; O 20,06.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 70,00; H 10,00; O 20,00.

**Получение метил-5,9-диметокси-9-метил-7-дециноата (III в).** Опыт проведен аналогично получению соединения (III а). Выход метил-5,9-диметокси-9-метил-7-дециноата 3,2 г (25%), т.кип. 119-120°C (5 мм рт ст),  $n_D^{20}$  1,4550. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,32с (6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1,5-1,7м (4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2,26-2,31м (4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 3,25с (3H,  $\text{HCOCH}_3$ ), 3,35с (3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3,35-3,40м (1H,  $\text{HCOCH}_3$ ), 3,5с (3H,  $\text{COOCH}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1745 (C=O), 2220

(C≡C). Найдено, %: С 65,69; Н 9,39; О 24,92. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 65,625; Н 9,375; О 25,00.

**Получение 4,8-диметокси-8-метил-6-нонилацетата (III г).** Опыт проведен аналогично получению соединения (III а). Выход 4,8-диметокси-8-метил-6-нонилацетата 5,6 г 44%, т.кип.81-84<sup>0</sup>С (5 мм рт ст),  $n_D^{20}$  1,4555. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 1,3с (6Н, С(CH<sub>3</sub>), 1,62-1,8м (4Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,02с (3Н, CH<sub>3</sub>COO), 2,2-2,37м (2Н, CH<sub>2</sub>C≡C), 3,05-3,12м (1Н, HCOCH<sub>3</sub>), 3,22с (3Н, HCOCH<sub>3</sub>), 3,29с (3Н, COCH<sub>3</sub>), 3,9тр (2Н, CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>, J=6.4Гц). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1745 (C=O), 2220 (C≡C). Найдено, %: С 65,65; Н 9,38; О 24,97. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 65,625; Н 9,375; О 25,00.

**ԴԻՄԵԹՕՔՍԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ  
1,1-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-ՀԵՔՍԵՆ-2-ԻՆԻԼՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

**Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ, Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ**

Իրականացվել է 1,1-դիմեթիլ-5-հեքսեն-2-ինիլմեթիլ էսթերի մերկուրացում-դեմերկուրացումը էլեկտրոնոդեֆիցիտ ակլեններով քլորոֆորմում HgO/Hg(OAc)<sub>2</sub> համակարգի ազդեցությամբ: Բացահայտվել են նոր C-C կապով ացետիլենային ածանցյալների առաջացմամբ ընթացող ռեակցիայի օպտիմալ պարամետրերը:

**SYNTHESIS OF DIMETHOXYACETILENE DERIVATIVES IN THE BASE  
OF 1,1-DIMETHYL-5-HEXEN-2-INYLMETHYL ESTER**

**N. G. HOBOSYAN, K. V. BALYAN, A. L. PETROSYAN and J. A. CHOBANYAN**

Methoxymercuration-demercuration of 1,1-dimethyl-5-hexen-2-ynyl-methyl ester by electronodeficient alkenes in chloroform in the presence of HgO/Hg(OAc)<sub>2</sub> yield diacetylene derivatives. Optimum parameters of the reaction resulting in formation of diacetylene derivatives with a new C-C bond have been revealed.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р.* Химия металлоорганических соединений. М., // ИЛ, 1963, с.124.
- [2] *Larok R.C.* In Oganomercury Compounds in Organic Synthesis. Berlin. 1985, p.423.
- [3] *Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М.* // Успехи химии, 1997, т. 66, с.874.
- [4] *Баданян Ш.О., Давтян С.Ж., Чобанян Ж.А., Вардапетян С.К.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, с.407.
- [5] *Giese B., Heuck K., Luing U.* // Tetr. Lett., 1981, v. 22, p. 2155.
- [6] *Giese B., Heuck K.*//Tetr. Lett., 1980, v.21, p.1829.
- [7] *Giese B., Zwick W.* // Tetr. Lett., 1980, v.21, p.3569.
- [8] *Giese B., Heuck K.*//Chem.Ber., 1981, v.114, p.1572.
- [9] *Giese B., Harnisch., Lachhein S.* //Synthesis, 1983, v.9, p.733.
- [10] *Giese B., Horler H.* // Tetr. Lett., 1983, v.24, p.3221.
- [11] *Wessig P, Wettstein P., GieseB., Neuburger M., Zehnder M.* // Helv. Chim. Acta, 1994, v.77, p.829.
- [12] *Wyss C., Batra R., Lehmann C., Sauer S., Giese B.* // Angew. Ghem. Int. Ed. Engl., 1996, v.35, p.2529.
- [13] *GieseB., Barbosa F., Stahelin C., Sauer S., Wettstein P., Wyss C.* // Pure Appl. Chem., 2000, v.72, p.1623.
- [14] *Киноян Ф.С., Пиренян С.К., Варданян С.А.* // Арм. хим. ж., 1971, т.24, с.871.